

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

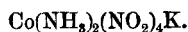
X. Mitteilung.

Über ammoniakalische Chromsulfoeyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben.

Von GEORG RICHTER.

Einleitung.

Für die in folgender Arbeit behandelten Chromammoniakverbindungen sind zum Teil analog konstituierte Salze aus der Zahl der Kobaltammoniakverbindungen bekannt, insbesondere das kurzweg als „ERDMANN'S Salz“ bezeichnete Kaliumdiamminkobaltnitrit:

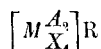


Da nun, entsprechend den beiden sich gegenüberstehenden Anschauungsweisen über die Konstitution der Metallammoniakverbindungen überhaupt, auch die Ansichten über die Konstitution von ERDMANN'S Salz erheblich auseinandergehen, soll zunächst von letzterem die Rede sein.

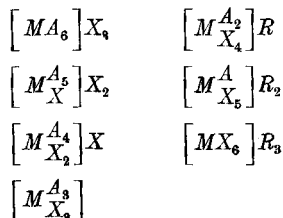
WERNER und MIOLATI¹ haben durch Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit erwiesen, daß das bis dahin als Doppelsalz angesehenes Salz in wässriger Lösung in zwei Ionen zerfällt. Dasselbe bildet daher in der folgenden, in WERNER'S² Theorie der Metallammoniakverbindungen aufgestellten Übergangsreihe, entsprechend dem Typus:

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 53.

² *Diese Zeitschr.* 3, 268.



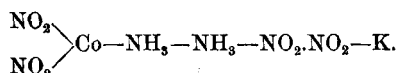
ein Übergangsglied von den eigentlichen Metallammoniakverbindungen zu den sogenannten Doppelsalzen:



In diesem Schema bedeutet M ein dreiwertiges Metallatom (z. B. Co, Cr, Ir, Rh) mit der räumlichen Koordinationszahl 6, mit welchem in der durch die eckige Klammer angedeuteten ersten Sphäre im ganzen 6 teils Gruppen A (z. B. NH_3 , Amine, H_2O), teils negative einwertige Atome und Atomgruppen (Halogene, CN, SCN, NO_2 etc.) verbunden sind.

Die eckige Klammer deutet zugleich die Art des Zerfalls bei der Ionisierung in das innerhalb dieser Klammer stehende komplexe Ion einerseits, und die außerhalb derselben befindlichen, als Ionen fungierenden einwertigen negativen (X) resp. einwertigen positiven Gruppen (R) andererseits an.

Die dieser Auffassungsweise entgegenstehende Theorie der Ammoniakketten von JÖRGENSEN formuliert ERDMANN's Salz als:

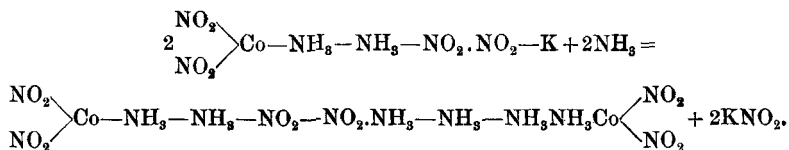


Zur Begründung dieser Konstitution führt JÖRGENSEN drei Reaktionen an:

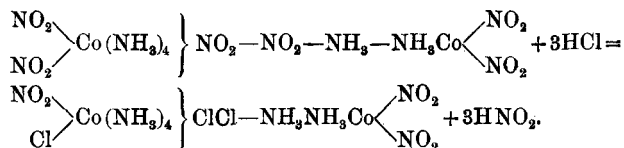
1. Wird eine Lösung¹ von Kaliumdiamminkobaltnitrit mit Ammoniak erwärmt, so wird Kaliumnitrit abgespalten und Ammoniak aufgenommen, und der so entstandene Flavokobaltrest

$-(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{matrix} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{matrix}$ ersetzt das Kalium in unverändertem Kaliumdiamminkobaltnitrit:

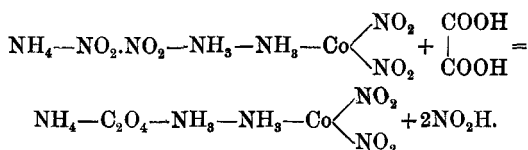
¹ Diese Zeitschr. 5, 156.



2. Im Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit¹ werden durch zwi-
tägiges Stehen mit halbkonzentrierter Salzsäure eine Nitrogruppe
im Croceokobaltrest und zwei Nitrogruppen im Diamminkobaltnitrit-
rest durch Chlor ersetzt, und es entsteht Chloronitrotetramminkobalt-
Diamminkobaltnitrochlorid:



3. Durch Einwirkung von Oxalsäure² auf eine Lösung von Am-
moniumdiamminkobaltnitrit bei 50° werden zwei NO₂-Gruppen in
letzterem durch den Oxalsäurerest ersetzt, und es entsteht ein Am-
moniumnitro-Diamminoxalat:



Da in allen drei Fällen nur je zwei von den vier Nitrogruppen
des Diamminkobaltnitrits durch andere Gruppen ersetzt werden,
folgt JÖRGENSEN, daß von den vier NO₂-Gruppen in diesem Salz
je zwei und zwei verschieden gebunden seien und nimmt die beiden
ersetzbaren als durch Vermittelung einer Kette von zwei Ammoniak-
gruppen mit dem Kobaltatom verbunden an.

Unter den oben dargelegten Reaktionen lassen sich nun zwei
Gruppen unterscheiden; in der unter 1 angegebenen werden die
NO₂-Gruppen durch Ammoniak, in den Reaktionen 2 und 3 durch
negative Radikale ersetzt.

Was zunächst die Umsetzung 1 betrifft, so läßt sich durch
ebenfalls von JÖRGENSEN angegebene Reaktionen darthun, daß sie

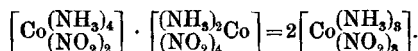
¹ Diese Zeitschr. 13, 183.

² Diese Zeitschr. 11, 440.

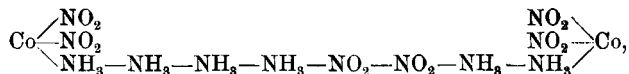
nur ein Glied in der Kette dieser Reaktionen bildet, bei welchen successive ein, zwei und drei NO₂-Gruppen in ERDMANN's Salz durch Ammoniakgruppen ersetzt werden.

a) Das Doppelsalz Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit spaltet sich nach JÖRGENSEN¹ beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung in der Weise, daß der Diamminkobaltrest 1 Mol. Ammoniak aus dem Flavokobaltrest aufnimmt und an letzteren eine NO₂-Gruppe abgibt.

Dieser Vorgang ist am natürlichsten als eine sehr gelinde Behandlung des Diamminkobaltrestes mit Ammoniak aufzufassen. Es entstehen so 2 Mol. Triamminkobaltnitrit:

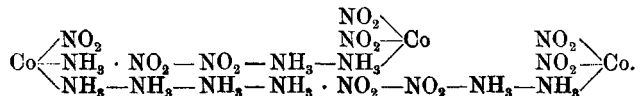


b) Kaliumdiamminkobaltnitrit bildet, mit wässrigem Ammoniak erwärmt, unter Abspaltung von zwei NO₂-Gruppen das Flavokobaltsalz des Diamminkobaltnitrits:



wie oben unter 2.

c) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammonium-Diamminkobaltnitrit lassen sich nach JÖRGENSEN² drei NO₂-Gruppen in diesem Salz durch Ammoniak ersetzen unter Bildung des Xanthokobaltsalzes von Diamminkobaltnitrit:



Im Xanthokobaltsulfat $\left[\text{Co} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] \text{SO}_4$ kann nach GIBBS³ und GENTH durch Behandlung mit Ammoniak auch die letzte NO₂-Gruppe durch Ammoniak ersetzt werden unter Bildung von Luteokobaltsulfat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]_2(\text{SO}_4)_3$.

Wie man sieht, durchläuft der Prozeß alle Phasen vom Ersatz einer bis zu dem aller vier NO₂-Gruppen durch Ammoniak und

¹ Diese Zeitschr. 7, 309.

² Diese Zeitschr. 5, 183.

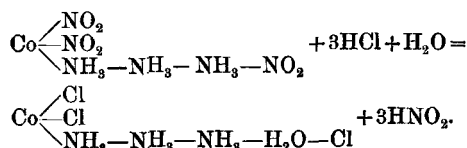
³ DAMMER, Handb. d. anorg. Chem. 3, 440.

macht nur dann Halt, wenn eins der Zwischenprodukte unter den gegebenen äußeren Bedingungen beständig ist.

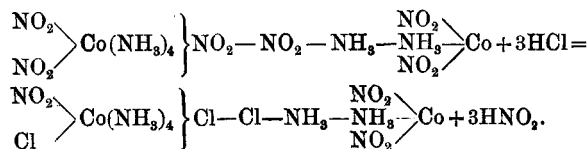
Es erscheint deshalb willkürlich, eine dieser Reaktionen herauszugreifen und aus ihr eine verschiedenartige Bindungsweise der NO₂-Gruppen zu folgern; viel mehr Berechtigung hätte in Rücksicht auf diese Reaktionen der Schlufs gehabt, dafs alle vier NO₂-Gruppen gleichartig gebunden seien.

Was nun die unter 2 und 3 angegebenen Umsetzungen anlangt, bei denen jedesmal nur zwei Nitrogruppen des Diamminnitrits durch andere negative Radikale ersetzt werden, so läfst sich dagegen folgendes anführen.

Im Triamminkobaltnitrit, in welchem doch JÖRGENSEN eine Nitrogruppe anders als die beiden anderen gebunden annimmt, lassen sich durch Salzsäure leicht alle drei durch Chlor ersetzen, wobei Dichrokobaltchlorid entsteht:¹



Von besonderem Interesse aber erscheint die oben unter 2 angegebene Gleichung JÖRGENSEN's, wo in dem Croceokobaltrest, in welchem doch nach JÖRGENSEN beide Nitrogruppen unmittelbar an Kobalt gebunden sind, nur eine durch Chlor ersetzt wird:



JÖRGENSEN hat auch aus dieser Thatsache geschlossen, dafs in den Croceosalzen diese beiden negativen Reste ungleichartig gebunden seien, hat aber diese Annahme später fallen lassen.

Dafs aus den Diamminkobaltnitriten unter Umständen NO₂-Gruppen paarweise austreten, erscheint somit nicht ausreichend, um daraus eine verschiedene Bindungsart je zweier dieser Gruppen in obigem Molekül herzuleiten; hat doch JÖRGENSEN² selbst erklärt, dafs die Nitrite (unter den Kobaltammoniakverbindungen) häufig ein

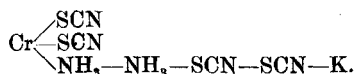
¹ JÖRGENSEN, *Diese Zeitschr.* 7, 314.

² *Diese Zeitschr.* 11, 449.

anormales Verhalten zeigen und wenig geeignet sind, um aus ihren Eigenschaften beweiskräftige Schlüsse zu ziehen.

Um so wertvoller ist es daher, mit dem Verhalten von ERDMANN'S Salz dasjenige einer analog konstituierten Verbindung, welche keine Nitritgruppen enthält, vergleichen zu können.

Eine solche Verbindung, und bisher die einzige derartige, ist REINECKE'S Salz, nach JÖRGENSEN'S Auffassungsweise:



CHRISTENSEN¹ und NORDENSKJÖLD,² welche gleichzeitig und unabhängig von einander diese Verbindung eingehend bearbeitet haben, kommen beide zu der Ansicht, daß sie eine dem Salze von ERDMANN völlig analoge Konstitution besitze.

Hätte sie die der Auffassung von JÖRGENSEN und der beiden eben genannten Autoren entsprechende Konstitution, so müßten die beiden an die Ammoniakkette gebundenen Sulfocyangruppen ziemlich leicht ersetzbar oder abtrennbar sein.

Das ist nun durchaus nicht der Fall.

Schon NORDENSKJÖLD³ stellte die außerordentliche Beständigkeit der Verbindung und ihrer freien Säure $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{H}$ gegenüber Mineralsäuren fest; es gelang ihm weder durch Behandlung mit konz. HCl noch konz. H_2SO_4 ein einziges Rhodanmolekül gegen Cl oder SO_4 auszutauschen. In der Siedehitze bewirken diese Säuren vollständigen Zerfall der ganzen Verbindung. Ebensowenig konnten durch Einwirkung von Ammoniak Sulfocyangruppen ersetzt werden; bei der Behandlung damit zerfällt stets der ganze Komplex.

Nur durch vorsichtige Oxydation gelingt es, eine der Sulfocyangruppen abzutrennen; doch läßt sich, wie weiter unten gezeigt wird, durch jede Art der Oxydation stets nur eine dieser Gruppen entfernen, bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels wird die Verbindung vollständig zersetzt.

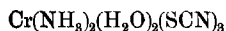
Das an Stelle der ausgetretenen Sulfocyangruppe in das Molekül eingetretene Wasser müßte nach JÖRGENSEN die Abspaltbarkeit einer der noch übrigen drei Sulfocyangruppen noch erhöhen, doch

¹ *Journ. pr. Chem.* 45, 213, 356.

² *Diese Zeitschr.* 1, 126.

³ l. c. 128, 131.

hat schon NORDENSKÖLD¹ auf die Beständigkeit dieser neuen Verbindung



gegenüber Mineralsäuren hingewiesen.

Der eben angestellte Vergleich zeigt deutlich, daß die leichte (paarweise) Ersetzbarkeit der NO_2 -Gruppen in ERDMANN'S Salz nur diesen selbst eigentümlich ist und keinen Schluß auf ihre Bindung an eine Ammoniakette zuläßt, indem bei anderen, angeblich in gleicher Weise gebundenen negativen Gruppen, diese Ersetzbarkeit nicht vorhanden ist.

Theoretischer Teil.

Der erste, welcher eine Rhodanchromammoniakverbindung darstellte, war MORLAND.² Er erhielt durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf geschmolzenes Rhodanammonium eine rote, krystallisierende Verbindung, welcher nach seinen Analysen die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}$ zukam.

Später wurde die Untersuchung des Reaktionsproduktes von REINECKE³ wieder aufgenommen; die von ihm daraus isolierte Verbindung zeigte nicht die von MORLAND angegebene Zusammensetzung, sondern entsprach der Formel: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$.

Weitere eingehende Untersuchungen von CHRISTENSEN⁴ und NORDENSKJÖLD⁵ bestätigten die Richtigkeit der von REINECKE für seine Verbindung angegebenen Zusammensetzung, so daß letztere damit als festgestellt erscheinen muss.

Zugleich aber erkannten beide Forscher, daß in obigem Reaktionsprodukt zwei verschiedene Chromrhodanammoniakverbindungen vorhanden waren, welche sich zunächst durch den Grad ihrer Wasserlöslichkeit von einander unterschieden.

Die eine in Wasser leicht lösliche, deren Zusammensetzung als die von REINECKE angegebene von ihnen bestätigt worden war, wurde

¹ l. c. 138.

² *Journ. chem. Soc.* **13**, 252.

³ *Pogg. Ann.* **126**, 113.

⁴ *Journ. pr. Chem.* **45**, 213, 356.

⁵ *Diese Zeitschr.* **1**, 135.

von ihnen „REINECKE's Salz“ genannt, während sie die andere schwerlösliche als „MORLAND's Salz“ bezeichneten. Diese Bezeichnungen sollen hier ihrer Kürze halber beibehalten werden.

CHRISTENSEN wie NORDENSKJÖLD erhielten durch einfache Umsetzung aus dem Ammonsalz von REINECKE eine Reihe von Metallsalzen und Salzen stickstoffhaltiger organischer Basen.

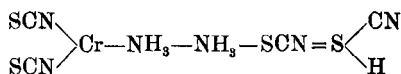
Allen diesen Salzen lag die Säure $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{H}$ zu Grunde. Diese letztere selbst wurde von NORDENSKJÖLD aus ihrem Baryumsalze erhalten und untersucht; sie enthielt noch 1 Molekül Wasser. Auch das Ammonsalz wird zuweilen, wie CHRISTENSEN zeigte, in einer noch 1 Molekül Wasser enthaltenden Form erhalten.

Was die Frage nach der Constitution des Salzes von REINECKE anlangt, so nehmen CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD auf Grund der fakultativen Vierwertigkeit des Schwefelatoms an, daß der Rhodanwasserstoff als divalentes Radikal die Stelle von Ammoniak oder Wasser in den Metallammoniakverbindungen einnehmen könne.

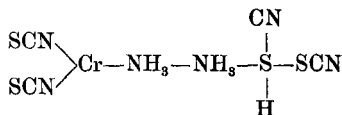
So leitet CHRISTENSEN¹ die dem Salz von REINECKE zu Grunde liegende Säure von den Tetramminverbindungen ab durch Ersatz einer NH_3 -Gruppe durch HSCN und einer weiteren durch H_2O und formuliert die Säure als



NORDENSKJÖLD² erkannte das Wassermolekül als für die Constitution der Säure und ihrer Salze unwesentlich und hielt für die Säure die Formulierungsweisen



und



für zulässig.

Durch Ersatz des Wasserstoffatoms der HSCN -Gruppe sind aus diesen Formeln diejenigen sämtlicher Salze ohne weiteres ableitbar.

Nun hat JÖRGENSEN bei dem in der Einleitung besprochenen analog konstituirten Salz von ERDMANN aus der leichten Ersetzbarkeit

¹ *Journ. pr. Chem.* 45, 373.

² *Diese Zeitschr.* 1, 127, 129, 142.

der KNO_2 - und einer weiteren NO_2 -Gruppe die Bindung beider an eine Kette von zwei Ammoniakgruppen gefolgert, wie nach seiner Anschauung überhaupt für die nicht unmittelbar, sondern durch Vermittelung von Ammoniak an die Metallatome gebundenen negativen Gruppen ihre leichte Ersetzbarkeit oder Ionisierbarkeit charakteristisch ist.

Es ist aber schon in der Einleitung eingehender auseinander gesetzt worden, daß bereits NORDENSKJÖLD die Schwierigkeit der Ersetzung einer und die Unmöglichkeit der Ersetzung oder Abspaltung beider vermeintlich an eine Ammoniakkette gebundenen Rhodangruppen in REINECKE's Salz hervorhob, was durch neuere Untersuchungen nur bestätigt werden konnte.

Die Bestimmung der Gefrierpunktsdepression einer wässrigen Lösung von REINECKE's Salz ergab den glatten Zerfall desselben in zwei Ionen.

Die Verbindung zeigt eben durchaus das aus ihrer empirischen Formel mit Hilfe der WERNER'schen Theorie vorauszusagende Verhalten: die einzige ionisierbare oder leicht ersetzbare Gruppe in ihr ist das saure Wasserstoffatom und die leicht an seine Stelle tretenden positiven Radikale.

Alle vier Rhodangruppen sind, da sie also nicht an einer Ammoniakkette hängen können, ebenso wie die beiden Ammoniakgruppen selbst, unmittelbar mit dem Metallatom zu einem Komplex verbunden, mit welchem das durch positive Radikale leicht ersetzbare Wasserstoffatom ionisierbar vereinigt ist:

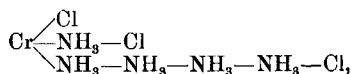


Auf die vermutliche räumliche Konfiguration des Salzes von REINECKE wird weiter unten eingegangen.

Was nun das obenerwähnte Salz von MORLAND betrifft, so haben CHRISTENSEN wie NORDENSKJÖLD dasselbe isoliert und untersucht.

CHRISTENSEN¹ hält es für wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung der schwierig rein zu erhaltenden Verbindung der Formel $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCH})_4\text{NH}_4$ entspreche und betrachtet sie als das Ammonsalz einer Säure $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_3\text{SCNH}$, welcher er eine den Pentamminverbindungen analoge Constitution zuschreibt, indem er sich in der Formel des Chloropurpureochromchlorids, nach JÖRGENSEN:

¹ *Journ. pr. Chem.* 45, 221, 372.



das einzelstehende Ammoniak durch Rhodanwasserstoff und das Chlor durch SCN-Gruppen ersetzt denkt.

Er gelangt so zu der Formel



für das Salz von MORLAND selbst.

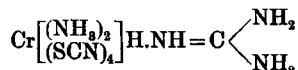
Zur Unterstützung seiner Ansicht führt er Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung an, welche große Analogien mit denen der Purpureochrompentamminsalze zeigen. Er beabsichtigte die Verbindung genauer zu untersuchen, doch ist eine spätere Veröffentlichung über diesen Gegenstand nicht erfolgt.

NORDENSKJÖLD¹ hält die Existenz dieser Verbindung in der von CHRISTENSEN angegebenen Zusammensetzung für möglich, obwohl seine Analysen, der jedoch nicht sicher reinen Verbindung einen für CHRISTENSEN'S Formel viel zu hohen Kohlenstoffgehalt zeigen.

Die über die Zusammensetzung und Konstitution dieses Salzes von den genannten Autoren geäußerten Vermutungen benutzte nun JÖRGENSEN, um aus der mit WERNER'S Theorie unvereinbaren Existenz dieser Verbindung einen Einwand gegen letztere Theorie zu formen.

Allerdings hätte MORLAND'S Salz in der von CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD angenommenen und in dieser Form bereits in die Lehrbücher übergegangenen Zusammensetzung sich kaum in das WERNER'Sche System einordnen lassen, indem sie für das Chromatom eine grössere Koordinationszahl statt der durch alle übrigen Chromammoniakverbindungen erwiesenen Zahl 6 verlangt hätte.

Nun wird jedoch unten nachgewiesen, das MORLAND'S Salz gar nicht die ihm bisher zugeschriebene Zusammensetzung hat, sondern dafs es nur das Guanidinsalz der dem Salz von REINECKE zu Grunde liegenden Säure darstellt, also als



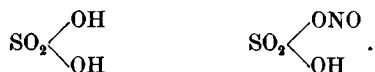
aufzufassen ist. Damit ist allen Folgerungen aus der früher angenommenen Zusammensetzung der Boden entzogen.

¹ Diese Zeitschr. 1, 142.

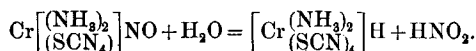
Als Guanidinsalz von REINECKE's Säure ordnet es sich ebenso leicht in das WERNER'sche System ein, wie alle anderen Salze dieser Säure, deren Eigenschaften für jenes System eine wertvolle Stütze bilden.

Bei der im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen interessanten Verbindung $\text{Cr} \left[\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{SCN})_4 \end{smallmatrix} \right] \text{NO}$ ist das saure Wasserstoffatom in REINECKE's Säure durch die NO-Gruppe ersetzt.

Die Verbindung bildet ein Analogon zur Nitrosylschwefelsäure



Sie wird ebenso leicht wie die letztere durch Wasser gespalten unter Rückbildung von REINECKE's Säure:



Durch Oxydation von REINECKE's Salz mit Wasserstoffsperoxyd erhielt NORDENSKJÖLD die von ihm als Chromdiammindiaquorhodanid bezeichnete Verbindung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_3$.

Die beiden Wassermoleküle gehören nach ihm zur Konstitution, denn sie konnten nur ersetzt, nicht aber ohne gänzliche Zersetzung des Körpers einfach abgespalten werden. Aus dem Oxydationsprodukt liefs sich auch kein anderer Körper, der etwa weniger als drei Rhodangruppen enthalten hätte, isolieren.

Diese Angaben konnten nur bestätigt werden, und es gelang nicht, einen dem obigen entsprechenden Körper mit nur einem Wassermolekül darzustellen; auch liefs sich durch Variation der Oxydationsbedingungen und Anwendung anderer oxydierender Mittel kein Körper mit weniger als drei Sulfoxyangruppen erhalten.

Dagegen gelang es, durch Oxydation von REINECKE's Salz mit Salpetersäure einen in seiner Zusammensetzung mit dem obigen völlig gleichen, aber von ihm durch Zugehörigkeit zu einem anderen Krystallsystem und in Bezug auf Farbe und Löslichkeit verschiedenen Körper zu erhalten.

Dass es sich hierbei nicht um blofs physikalische Isomerie handelt, zeigte sich bei der Vergleichung der aus Lösungen beider Verbindungen mit Salzen von Schwermetallen und stickstoffhaltigen organischen Basen erhaltenen Additionsprodukte. Einige derselben zeigten einen sehr bedeutenden Unterschied in der Löslichkeit und

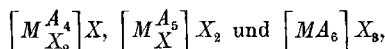
fast alle deutlich krystallisierenden einen beträchtlich und stets gleichbleibenden Unterschied in der Krystallform. Alle diese Verschiedenheiten, wie diejenigen der beiden Isomeren selbst, werden unten ausführlich dargelegt.

Da nun einerseits die Erklärung dieser Isomerie nach der Theorie von JÖRGENSEN, wie unten gezeigt wird, erheblichen Schwierigkeiten begegnet, und da anderseits die Theorie von WERNER für Körper von obiger Zusammensetzung drei räumlich isomere Formen voraussehen läßt, so ist die Annahme gestattet, daß in den eben besprochenen Verbindungen zwei Stereoisomere vorliegen, und es wäre dies der erste Fall von Stereoisomerie bei Chromverbindungen, wodurch sich das Chrom in dieser Hinsicht den Elementen C, N, Pt, Co anreihet.

Nach der WERNER'schen Theorie¹ entsprechen diese Verbindungen dem Typus $\left(M \begin{smallmatrix} A_3 \\ X_3 \end{smallmatrix} \right)$ (siehe Einleitung), indem in ihnen ein Doppelmolekül Wasser die Stelle eines Ammoniakmoleküls vertritt.

Die wenig zahlreichen Verbindungen des obengenannten Typus sind deshalb von besonderem Interesse, weil ihr Verhalten die Entscheidung bringt zwischen der Auffassung der Metallammoniakverbindungen nach JÖRGENSEN oder nach WERNER.

Das Verhalten der ammoniakreicheren Verbindungen der Typen



in welchen bezw. 1, 2 und 3 negative Gruppen X ionisierbar sind, kann erklärt werden durch die Annahme von JÖRGENSEN, daß diese ionisierbaren Gruppen durch Vermittelung von Ammoniakketten an die Metallatome gebunden sind, wie folgende Reihe zeigt, in welcher wohlbekannte Kobaltammoniakverbindungen als Beispiele gewählt sind:

Nach WERNER:		Bezeichnung:	Nach JÖRGENSEN:
Typus:	Beispiel:		
$\left[MA_6 \right] X_3$	$\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] (\text{NO}_2)_3$	Hexamminkobaltnitrit (Luteokobaltnitrit)	Co $\begin{cases} \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases}$
$\left[M \begin{smallmatrix} A_5 \\ X \end{smallmatrix} \right] X_2$	$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{NO}_2)_2$	Pentamminkobaltnitrit (Xanthokobaltnitrit)	Co $\begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases}$
$\left[M \begin{smallmatrix} A_4 \\ X_2 \end{smallmatrix} \right] X$	$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{smallmatrix} \right] \text{NO}_2$	Tetramminkobaltnitrit (Flavokobaltnitrit) (Croceokobaltnitrit)	Co $\begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NO}_2 \end{cases}$

¹ Diese Zeitschr. 3, 267; 8, 153, 189; 9, 382; 14, 21.

Nach WERNER:		Bezeichnung:	Nach JÖRGENSEN:
Typus:	Beispiel:		
$\left[M \begin{smallmatrix} A_3 \\ X_3 \end{smallmatrix} \right]$	$\left[Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_3 \\ (NO_2)_3 \end{smallmatrix} \right]$	Triamminkobaltnitrit	Co $\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - NO_2 \end{cases}$
$\left[M \begin{smallmatrix} A_2 \\ X_4 \end{smallmatrix} \right] R$	$\left[Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_4 \end{smallmatrix} \right] K$	Diamminkobaltpotassiumnitrit (ERDMANN'S SALZ)	Co $\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \\ NH_3 - NH_3 - NO_2 - NO_2 - K \end{cases}$

WERNER nimmt bei diesen Reihen von Metallammoniakverbindungen (des Co, Cr, Jr, Rh) eine räumliche Verteilung von stets im ganzen sechs, positiven oder negativen Gruppen um das Metallatom an, mit welchem diese Gruppen einen Komplex bilden, der oben durch die eckige Klammer angedeutet ist. Dieser Komplex seinerseits hält eine ganz bestimmte, durch die überwiegende positive oder negative Natur der in ihm befindlichen Gruppen bedingte Zahl negativer oder positiver Radikale ionisierbar mit sich vereinigt, welche durch die außerhalb der eckigen Klammer stehenden X- und R-Gruppen angedeutet sind.

Betrachtet man die ammoniakreicheren der oben untereinandergestellten Verbindungen vom Luteokobaltnitrit an, so giebt JÖRGENSEN'S Auffassungsweise eine Erklärung dafür, warum bei ersterem drei, beim Xanthonitrit nur zwei und beim Flavonitrit nur noch ein negatives Radikal als Ion fungirt, indem beim jeweiligen Austritt einer Ammoniakgruppe ein negatives Radikal zu direkter Bindung an das Metallatom gelangt und dadurch seine Fähigkeit, als Ion aufzutreten, einbüßt.

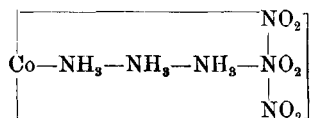
Ein weiterer Austritt von Ammoniak, wie bei der Bildung von Triamminkobaltnitrit, sollte an den Eigenschaften der noch an drei Ammoniakgruppen gebunden bleibenden Nitritgruppe nichts ändern, sie müßte sich nach wie vor als Ion verhalten, da ja bei den Luteo- und Xanthosalzen zwischen den durch eine und den durch vier Ammoniakgruppen gebundenen negativen Resten in dieser Hinsicht kein Unterschied wahrzunehmen ist. Ihr Verhalten als Ion würde die beste Bestätigung von JÖRGENSEN'S Theorie der Ammoniakketten sein. Verhält sie sich aber nicht als Ion, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass sie, wie die beiden anderen NO₂-Gruppen im Triamminnitrit direkt an das Metallatom gebunden ist.

Das zieht jedoch die Folgerung nach sich, daß auch die drei NH₃-Gruppen mit dem Metallatom in direkter Bindung stehen

müssen, und es fiel dann jeder Grund weg, für die genetisch aufs engste mit dem Triamminnitrit verknüpften Diammin-, Tetrammin-, Pentammin- und Hexammin-Salze die an sich recht unwahrscheinlichen Ammoniakketten anzunehmen, welche den Metallammoniakverbindungen eine eigentümliche Sonderstellung anweisen.

Dem gegenüber gestattet die WERNER'sche Anschauungsweise die Metallammoniakverbindungen (wegen der Ersetzbarkeit des Ammoniaks durch Wasser) im engsten Zusammenhang mit den Hydraten der Metallsalze einerseits, und vermittelt der ammoniakärmeren Typen mit den Doppelsalzen andererseits zu behandeln, wobei sich der so wichtige Funktionswechsel der Radikale überall exakt begründen läßt.

Was nun das Kobalttriamminnitrit anlangt, so haben WERNER und MIOLATI¹ nachgewiesen, daß sich in ihm, der WERNER'schen Theorie entsprechend, keine NO₂-Gruppe mehr als Ion verhält, doch hat JÖRGENSEN dies Verhalten durch Aufstellung der Formel



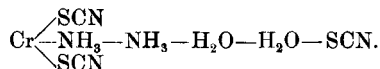
und durch den Hinweis auf das anormale Verhalten der Nitrite überhaupt zu erklären versucht.

Es bietet sich nun Gelegenheit, an der Hand der Verbindungen:

$(\text{NH}_3)_2$
 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$, die keine Nitritgruppe enthalten, die Berechtigung von
 $(\text{SCN})_3$

JÖRGENSEN's Formulierungsart zu prüfen.

NORDENKSJÖLD leitet die Konstitutionsformel seiner Verbindung aus derjenigen des Salzes von REINECKE ab, indem er sich die Stelle der KSCN-Gruppe durch 2 Wassermoleküle besetzt denkt und kommt somit zu der Formel:



Er sagt dann weiter:¹ „Diese Verbindung ist demnach im Gegensatz zu den Doppelrhodaniden eine wirkliche ammoniakalische Verbindung. Man sollte also erwarten, daß beim Behandeln

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 48.

² l. c. S. 138.

mit Säuren eine oder mehrere Gruppen von Rhodan sich gegen negative Radikale austauschen lassen. Dieses ist aber nicht der Fall, denn man kann die Verbindung aus ihrer Lösung unverändert mit konz. HCl ausfällen; auch gegen konz. H₂SO₄ ist sie ziemlich beständig und ich habe niemals ein mit BaCl₂ fällbares Sulfat erhalten“.

Ganz das Gleiche gilt auch von der isomeren Verbindung und es läßt sich hinzufügen, daß auch das Verhalten beider gegen Salpetersäure dasselbe indifferente ist.

Die beiden Verbindungen müßten ferner, wenn sie auch nur eine SCN-Gruppe durch Vermittelung von Ammoniak oder Wasser an das Metallatom gebunden enthielten, in wässriger Lösung diese SCN-Gruppe leicht abdissoziieren lassen und die Reaktionen des Sulfocyanions zeigen.

Nun geben aber Lösungen der beiden Isomeren weder mit Eisenchlorid die Rotfärbung, noch fällt mit Kupfersalzen das charakteristische schwarze Kupferrhodanid aus, sondern ohne Dunkelfärbung erst nach längerer Zeit ein geringer hellgelber Niederschlag.

Insbesondere ergab auch die Bestimmung der Gefrierpunktsdepression wässriger Lösungen der beiden Isomeren, daß eine Ionenspaltung derselben dabei nicht auftritt.

Das hier charakterisierte Verhalten der beiden Trirhodanide macht übereinstimmend die Annahme unzulässig, daß auch nur eine der Sulfocyangruppen vermittelt Ammoniak an das Metallatom gebunden sei.

Da nun nach JÖRGENSEN's Theorie mindestens eine der Sulfocyangruppen in dieser Weise gebunden gedacht werden muß, ist man zu der Behauptung berechtigt, daß die JÖRGENSEN'sche Formulierungsart besonders mit Rücksicht auf die eben besprochenen Verbindungen, einschließlic der Salze von REINECKE, durch die Thatsachen widerlegt wird.

Dem entgegen zeigt sich das Verhalten der beiden Trirhodanide, wie vorhin dasjenige des Salzes von REINECKE, vollständig entsprechend den Annahmen der WERNER'schen Theorie: Der bei dem allmählichen Übergang der ammoniakreichsten Typen in ammoniakärmere angenommene jeweilige Funktionswechsel eines der außerhalb des Komplexes stehenden ionisierbaren Radikale und der Eintritt derselben in den Komplex muß zu Verbindungen führen, in denen, wie in den Kobalttriamminnitriten und den hier besprochenen Chromtrirhodaniden kein negatives Radikal mehr als Ion fungiert. Durch weiteren

Austritt einer Ammoniakgruppe und Eintritt eines weiteren negativen Restes muß man dann Komplexe erhalten, welche sich wie einwertige negative Radikale verhalten und mit positiven ionisierbare Salze bilden. Solche liegen in ERDMANN's und REINECKE's Salz vor.

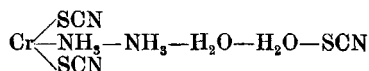
Um im Sinne der WERNER'schen Theorie zu bestimmteren Vorstellungen über die vermutliche räumliche Konfiguration des Salzes von REINECKE und der beiden isomeren Trirhodanide zu gelangen, hat man von folgenden Thatsachen auszugehen:

1. Aus REINECKE's Salz erhält man durch Oxydation zwei verschiedene isomere Trirhodanide.

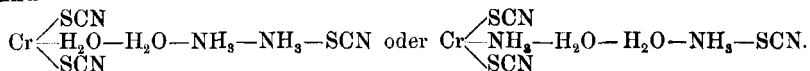
2. Beide isomere Trirhodanide werden durch kurzes Erhitzen (über 100°) mit einer konz. Lösung von Alkalirhodanid quantitativ in dasselbe Salz von REINECKE zurückverwandelt.

Versucht man die Isomerie auf Grund der JÖRGENSEN'schen Formulierungsart zu erklären, so sind zunächst Formeln auszuschließen, in denen die Wassermoleküle getrennt voneinander an verschiedenen Stellen sitzen, sonst würden beim Ersatz derselben 2 SCN-Gruppen eintreten, was nicht der Fall ist.

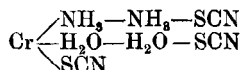
Es blieben also nur Formeln wie:



und



Eine Formel wie



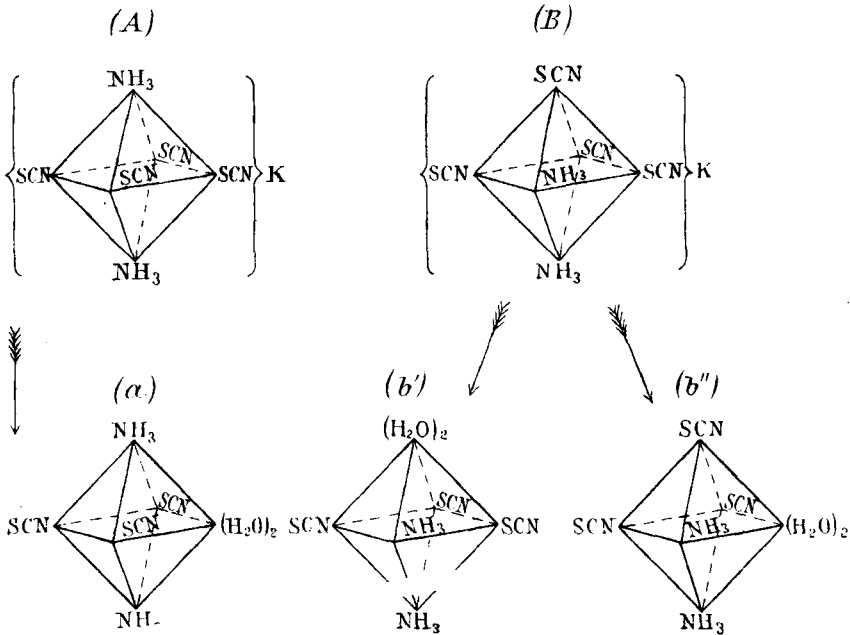
wäre noch weniger wie obige zulässig, da alsdann 2 SCN-Gruppen als Ion auftreten müßten, während doch oben nachgewiesen ist, daß keine einzige derselben als solches fungiert. Sieht man aber vollständig ab von der oben nachgewiesenen Unzulässigkeit auch der drei ersten Formeln, so müßte man in jedem Falle beim Ersatz der beiden Wassermoleküle durch eine KSCN-Gruppe zwei verschiedene stellungsisomere Salze $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{K}$ erhalten, während doch die aus den beiden Trirhodaniden so erhaltenen Salze sich als identisch erweisen.

Es zeigt sich somit, daß die JÖRGENSEN'sche Auffassungsweise auch bei der Formulierung dieses Isomeriefalles versagt.

Nach der räumlichen Anschauungsart, wie sie WERNER's Theorie entspricht, sind für eine Verbindung von der Zusammensetzung des Salzes von REINECKE zwei isomere Formen denkbar, die unten durch die Oktaeder-Formeln (A) und (B) zur Anschauung gebracht werden, wobei das Metallatom die Mitte des Oktaeders einnehmend gedacht wird.

Aus der Form (A) leitet sich durch Ersatz einer Sulfoeyanogruppe durch ein Doppelmolekül Wasser nur ein Trirhodanid (a) ab. Aus der Form (B) dagegen zwei: (b') und (b'').

Da durch Oxydation von REINECKN's Salz zwei isomere Trirhodanide erhalten werden, welche sich leicht und quantitativ wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandeln lassen, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, daß dem Salze von REINECKE die Konfiguration (B) und den beiden Trirhodaniden die Raumformeln (b') und (b'') zukommen.



Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von REINECKE'S und MORLAND'S Salz wurde im Ganzen das von MORLAND angegebene, auch von REINECKE, CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD benutzte Verfahren befolgt.

Bei jeder Schmelze wurden 40 g gepulvertes Kaliumbichromat in 200 g Ammonrhodanat, welche in einer Porzellanschale geschmolzen erhalten wurden, unter Umrühren allmählich eingetragen, wobei das Eintragen selbst etwa 10—15 Minuten in Anspruch nahm. Ammoniumbichromat erwies sich wegen seiner leichten Entzündlichkeit weniger geeignet. Die kalte pulverisierte Schmelze wurde mehrmals mit wenig kaltem Wasser angerührt und abgesaugt. Der Rückstand enthielt dann das Ammon- und Kalisalz von REINECKE neben MORLAND'S Salz und etwas ausgeschiedenem Schwefel. Die Ausbeute an ersterem ist stets sehr reichlich, während von MORLAND'S Salz gewöhnlich die 10fach geringere Menge erhalten wird.

Zur Trennung der beiden Salze wurde lediglich Wasser verwendet, da der Löslichkeitsunterschied derselben für Wasser bedeutend grösser ist als für Alkohol, welcher von anderer Seite zur Trennung benutzt wurde.

Der oben erwähnte Rückstand wurde also mit kleinen Mengen ca. 50° warmen Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure angelangt, so lange noch beim Erkalten der Filtrate sehr erhebliche Salzmengen auskrystallisierten und sich dieselben durch ihr Aussehen als REINECKE'S Salz charakterisierten.

Als Rückstand erhielt man hierbei ein hellrotes Pulver, welches hauptsächlich MORLAND'S Salz, noch mit REINECKE'S Salz verunreinigt, darstellt.

Das aus obigen Filtraten erhaltene Salz von REINECKE wurde für die später beschriebene Oxydation zurückgestellt.

Es bildet, wie es auch von den oben genannten Autoren beschrieben wurde, im wasserfreien Zustande scharlachrote Würfel oder Rhombendodekaëder, mit 1 Molekül Wasser krystallisierend rubinrote, glänzende Blättchen, die leicht quadratcentimetergrofs erhalten werden können. Beide Formen sind schon in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Ammonium- und das Kaliumsalz unterscheiden sich in den genannten Eigenschaften nicht sehr merklich voneinander und werden deshalb auch beim Auslangen der Schmelze zusammen erhalten.

Zur Darstellung von reinem wasserfreiem Kaliumsalz, wie es für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung Verwendung fand,

wurde das in Wasser ziemlich schwer lösliche, sehr leicht rein zu erhaltende Kadmiumsalz von REINECKE'S Säure mit reinem wässrigen Kaliumsulfhydrat zersetzt, mit verdünntem Alkohol aufgenommen, vom Kadmiumsulfid abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Bestimmung der Ionenzahl in wässriger Lösung ergab:

Formel	Konzentration der Lösung	1 Mol. auf 100 Liter berechnet	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung	Gefunden $\frac{1}{2}$	nach der Theorie $\frac{1}{2}$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$ $M = 355.13$	0.0690 g auf 22.218 g H_2O	0.0788 g auf 22.218 g H_2O	} 2.510	} 2.478	} 0.032	} 2.03	} 2
	0.0642 g auf 20.242 g H_2O	0.0719 g auf 20.242 g H_2O					

Es zeigt sich somit, daß entsprechend der WERNER'schen Theorie ein glatter Zerfall in die Ionen $\text{Cr}[(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^{2+}$ und K stattfindet. Das Kaliumsalz von REINECKE ist nach WERNER'S Nomenklaturvorschlag¹ als

Tetrarhodanotodiamminchromisaures Kalium

zu bezeichnen.

Über MORLAND'S Salz.

Zur Gewinnung von MORLAND'S Salz wurde der hauptsächlich aus solchem bestehende oben erwähnte Rückstand mehrfach mit beträchtlicheren Mengen nahezu siedenden Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure ausgezogen. Die sich beim Erkalten der Filtrate absetzenden Krystallkrusten wurden 3 bis 4mal aus ca. 90° heißem Wasser (wieder zur Beschränkung der Zersetzung unter Zusatz von etwas Essigsäure) umkrystallisiert. Es zeigte sich, daß eine vollständige Trennung von REINECKE'S Salz bei Anwendung mäfsig warmen Wassers kaum zu erreichen war, bei Verwendung sehr heißen Wassers aber ein grofser Teil von MORLAND'S Salz zersetzt wurde. Durch Alkohol schien jedoch eine Trennung noch schwieriger erreichbar.

Das aus Wasser umkrystallisierte, möglichst reine Salz von MORLAND bildete blaßrote Krusten, deren Krystallelemente sich unter

¹ Diese Zeitschr. 14, 21.

dem Mikroskop als flache, beiderseits schief und unscharf abgeschnittene Prismen darstellten. Es ist in heißem Wasser mäfsig, in kaltem sehr schwer löslich.

Das Salz entsprach völlig der von CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD für MORLAND's Salz gegebenen Beschreibung, und es war, da nur dieses Salz aufer REINECKE's Salz aus den Schmelzen isolierbar war, ausgeschlossen, daß etwa ein drittes Salz statt des als MORLAND's Salz bezeichneten der Untersuchung unterworfen wurde.

Daß die Verbindung kein Ammoniumsalz darstellt, als welches sie von obigen Autoren betrachtet worden war, ging schon daraus hervor, daß sie beim Behandeln mit Kalilauge in gelinder Wärme kein Ammoniak abgab, wasz. B. bei REINECKE's Ammonsalz schon in der Kälte leicht erfolgt.

Die Analysen möglichst reinen Salzes von MORLAND, welches vier verschiedenen Operationen entstammte, ergaben:¹

	%		%		%		%		Mittel	Atomverhältnis	
Cr	13.97	—	14.48	14.26	14.37	14.23	14.29	14.21	14.14	14.24	1
C	—	—	—	—	15.79	15.25	15.23	16.11	16.52	15.78	4.84
H	—	—	—	—	3.78	3.66	3.38	3.11	3.31	3.44	12.55
N	33.02	32.71	32.32	31.90	32.15	31.60	—	32.04	32.11	32.23	8.44
S	33.22	33.28	32.93	—	33.35	33.11	32.95	—	33.09	33.13	3.80

Zum Vergleich seien hier die von NORDENSKJÖLD angegebenen Analysen angeführt:

	Berechnet für CHRISTENSEN's Formel $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_4\text{NH}_4$	Gefunden		
		I	II	III
Cr	14.15	14.80	15.77	14.42
C	12.96	16.36	16.10	16.18
H	4.32	3.91	3.12	3.29
N	34.02	31.89	31.95	32.51
S	34.56	34.16	33.70	34.94

¹ Die Bestimmung des Chroms erfolgte als Chromoxyd, erhalten teils durch Rösten der Substanz und nachfolgendes starkes Glühen, teils durch Zerstörung

Aus dem Ergebnis der Analysen wurde auf eine sehr complizierte Formel des Salzes geschlossen. Erst später bei der Untersuchung gut bekannter Rhodanchromammoniakverbindungen zeigte es sich, daß bei allen diesen Verbindungen stets etwas zu viel Chrom gefunden wird, und der Stickstoffgehalt, nach der Methode von DUMAS bestimmt, regelmäfsig zu niedrig ausfällt; das zeigen auch die Zahlen von NORDENSKJÖLD, verglichen mit den aus der später festgestellten Formel berechneten:

13.76 % Cr, 15.84 % C, 3.19 % H, 33.36 % N, 33.85 % S.

Auch die Untersuchung der aus Lösungen von MORLAND's Salz leicht erhältlichen Niederschläge mit Salzen von Schwermetallen, z. B. Ag und Cd, lieferte keine brauchbaren Resultate, teils aus den eben angegebenen Gründen, teils deshalb, weil sich bei der notwendig aus heifser Lösung erfolgenden Fällung dieser Niederschläge Zersetzungsprodukte denselben beimengten.

Schließlich wurde bemerkt, daß der besonders schön in feinen Nadeln krystallisierende Niederschlag mit Cadmiumsalzen sich leicht und glatt mit Schwefelwasserstoff und Alkalisulhydraten zu Kadmiumsulfid und lebhaft rot gefärbten Lösungen umsetzte, von denen die mit H_2S erhaltene stark sauer reagierte.

Es wurde nun eine gröfsere Quantität des Cadmiumniederschlags durch Fällung einer kalten, alkoholischen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Lösung von reinstem MORLAND-Salz mit einer Lösung von Kadmiumchlorid dargestellt. Der gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünntem Alkohol angerührt und mit einem kleinen Überschufs einer wässerigen Lösung von reinem Kaliumsulfhydrat zersetzt. Das Cadmiumsulfid wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, so lange dieser noch rotgefärbt ablief. Lösung und Waschwasser wurden vereinigt und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Hierbei wurde ein in Würfeln krystallisierendes scharlachrotes Salz erhalten, welches, aus Wasser umkrystallisiert, auch zuweilen in glänzenden roten Blättchen auftrat. Es glich in

derselben mit HNO_3 , Fällung des Chromhydroxyds mit NH_3 u. s. w. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden bestimmt durch Verbrennung der Substanz im Porzellanschiffchen in einem Sauerstoffstrom in der mit Bleichromat beschickten Röhre. Stickstoff wurde nach der Methode von DUMAS, Schwefel nach CARIUS bestimmt.

Krystallform und Farbe vollkommen dem Kalisalz von REINECKE. Aus den Lösungen wurde nur das eben beschriebene Salz und nicht Spuren eines anderen Körpers erhalten. Andererseits erwies sich der ausgewaschene Niederschlag als reines Kadmiumsulfid.

Die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten, in Würfeln erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

0.4106 g gaben 0.0872 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 14.56\%$ Cr und 0.0917 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 10.01\%$ K.

0.2555 g lieferten 0.0540 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 14.48\%$ Cr.

0.2745 g gaben 0.0581 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 14.52\%$ Cr und 0.0632 g $\text{KSO}_4 = 10.32\%$ K.

Aus 0.2160 g wurden erhalten 0.5516 g $\text{BaSO}_4 = 35.06\%$ S.

0.1615 g gaben 33.9 cem feuchten Stickstoff bei 17°C . und 723.5 mm auf 0° reduzierten Barometerstand = 23.18% N.

	Berechnet für REINECKE's Kalisalz $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{K}$	Gefunden
Cr	14.59	{ 14.56 14.48 14.51
S	35.85	35.06
N	23.55	23.18
K	10.93	{ 10.01 10.32

Ein geringer, schwer zu beseitigender Gehalt an wasserhaltigem Salz bedingte die gleichmäÙig etwas zu niedrigen Zahlen.

Auch in seinen sämtlichen Reaktionen erwies sich das Salz als identisch mit REINECKE's Salz.

Es blieb nun noch die in MORLAND's Salz mit REINECKE's Säure verbundene Base zu ermitteln.

Das Filtrat von dem aus MORLAND's Salz mit Cadmiumchlorid erhaltenen Niederschlage zeigte sich wegen der merklichen Löslichkeit des Niederschlages zur Isolierung der Base weniger geeignet.

ZweckmäÙiger schien es, REINECKE's Säure mit Silbernitrat auszufällen, wegen der weit geringeren Löslichkeit dieses Niederschlages. Es wurde also eine gröÙere Menge von MORLAND's Salz in Alkohol gelöst, die Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung bis zur vollständigen Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit ver-

setzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit etwas Wasser ausgewaschen. Beim Eindunsten der Filtrate im Vakuumexsiccator blieb ein vollständig einheitliches, in großen farblosen Blättern krystallisierendes und in Wasser lösliches Salz zurück, welches das Nitrat der gesuchten Base darstellen mußte.

Eine konzentrierte wässrige Lösung des einmal aus warmem Wasser umkrystallisierten Salzes wurde mit einer Lösung von Kaliumgoldchlorid versetzt. Es krystallisierten die für Guanidinchloraurat charakteristischen, mehrere Centimeter langen, lebhaft gelben Nadeln des goldchlorwasserstoffsauen Salzes der Base aus. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, auf der Thonplatte getrocknet und untersucht.

0.2958 g ergaben 0.1460 g Au = 49.36 % Au.

0.1835 g gaben 0.0210 g CO₂ = 3.12 % C und 0.0250 g H₂O = 1.51 % H.

0.1510 g lieferten 14.3 cem feuchten Stickstoff bei 12.5° C. und 721 mm auf 0° reduzierten Barometerstand = 10.62 % N.

	Berechnet für Guanidinchloraurat CH ₅ N ₃ ·HCl·AuCl ₃	Gefunden
Au	49.46	49.36
C	3.01	3.12
H	1.50	1.51
N	10.54	10.62

Zur weiteren Identifizierung wurde etwas von dem Nitrat der Base durch Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure in das Nitroderivat verwandelt, welches sich beim Eintragen des Gemisches in kaltes Wasser in feinen weißen Nadelchen abschied. Dieselben zeigten den für das auf gleiche Weise zu erhaltende Nitroguanidin von THIELE¹ angegebenen Schmelzpunkt 230°.

Eine Lösung des Nitrats der Base liefs, mit etwas pikrinsaurem Alkali versetzt, unter dem Mikroskop die von F. EMICH² als sehr charakteristisch beschriebenen rhomboidalen Tafeln des Guanidin-pikrats erkennen.

¹ Pogg. Ann. 270, 18.

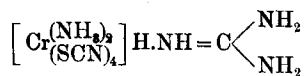
² Wiener Monatshefte für Chemie 12, 23.

Diese Reaktion gestattet, sich in wenigen Minuten mikrochemisch von der Zusammensetzung des Salzes von MORLAND zu überzeugen. Giebt man auf einen Objektträger einen Tropfen einer alkoholischen Lösung von MORLAND's Salz, dazu einen Überschuss einer Lösung von Kaliumpikrat und läßt eintrocknen, so erscheinen neben den leicht kenntlichen Formen des Guanidinpikrats die nicht minder charakteristischen Würfel des Salzes von REINECKE.

Eine wässrige Lösung von REINECKE's Salz giebt, mit dem gelösten Nitrat der Base versetzt, eine krystallinische Fällung, welche in jeder Beziehung dem ursprünglichen Salze von MORLAND gleicht.

Endlich wurde auch der aus REINECKE's Salz mit käuflichem Guanidinkarbonat erhaltene Niederschlag untersucht und erwies sich in Krystallform, Farbe, Löslichkeitsverhältnissen und Reaktionen als identisch mit dem aus der Schmelze erhaltenen Salze von MORLAND.

Es wird demnach als festgestellt erachtet, daß MORLAND's Salz der Formel

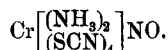


entspricht, also als

Tetrahodanatodiamminchromisaures Guanidin

zu bezeichnen ist.

Tetrahodanatodiamminchromisaures Nitrosyl,



Bei vorsichtiger Behandlung einer kalten wässrigen Lösung von REINECKE's Salz mit Salpetersäure wurde ein schön krystallisierender schwarzer Körper erhalten.

Die auf der Thonplatte und einige Stunden im Exsiccator getrockneten Krystalle wurden untersucht.

0.4715 g gaben 0.1045 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 15.16\%$ Cr.

0.3125 g lieferten 0.1575 g $\text{CO}_2 = 13.75\%$ C und 0.0537 g $\text{H}_2\text{O} = 1.91\%$ H.

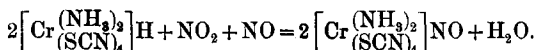
Aus 0.1755 g erhielt man 43.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14.3°C . und 718 mm auf 0° reduzierten Barometerstand = 27.55% N.

0.3102 g gaben 0.8266 g $\text{BaSO}_4 = 36.59\%$ S.

	Berechnet für $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{NO}$	Gefunden
Cr	14.95	15.16
C	13.77	13.75
H	1.73	1.91
N	28.19	27.55
S	36.77	36.59
O	4.59	(Diff. 5.04)

Zur Darstellung dieses Körpers in mehrere Millimeter großen Krystallen fügt man zu einer kalt gesättigten Lösung von REINECKE'S Salz, welche dann auf 20—25° erwärmt werden kann, 10 Volumprocente oder etwas mehr halb verdünnte Salpetersäure. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine schwache opalisierende Trübung an; die Ausscheidung der schwarzen Krystalle beginnt in der Regel nach einigen Minuten und dauert oft einige Stunden an.

Bei dieser Darstellungsweise der Verbindung wird in einem Teil von REINECKE'S Säure durch die Salpetersäure eine Sulfoeyanogruppe wegoxydiert, und die entstehenden Stickstoffoxyde reagieren mit der intakt gebliebenen Säure in folgender Weise:



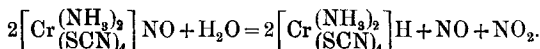
Dafs ein Teil des REINECKE-Salzes oxydiert wird, läfst sich erkennen an dem reichlichen Auftreten von Cyanwasserstoff und Schwefelsäure bei der Reaktion.

Demgemäfs erhält man den Körper auch durch Behandeln einer angesäuerten Lösung von REINECKE'S Salz mit Stickstoffdioxyd oder besser einem Gemisch von NO_2 und NO oder mit salpetrigsauren Salzen und zwar in den beiden letzten Fällen in fast quantitativer Ausbeute, aber wegen der momentanen Fällung nur in sehr kleinen Krystallen. Dementgegen erhält man bei der Darstellung mit Salpetersäure auf Kosten der Ausbeute ziemlich große Krystalle. Man saugt nun die Krystalle ab und wäscht mit Wasser nach, welches Stickoxyde oder einige Tropfen Salpetersäure enthält, da reines Wasser einen Teil des Salzes wieder zersetzen würde.

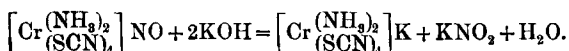
Auf der Thonplatte und einige Stunden im Exsiccator getrocknet, halten sich die größeren Krystalle in gut verstopftem Gefäfs einige Wochen lang fast unzersetzt.

Die Krystalle bilden rechtwinklig vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, sie lassen das Licht mit dunkelrotbrauner Farbe durch. Sehr kleine Krystalle erscheinen im auffallenden Licht dunkelbraun, größere glänzend schwarz mit schwachem, grünem Oberflächenschimmer.

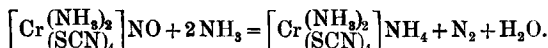
Mit reinem Wasser zersetzt sich der Körper schon in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen unter Rückbildung von REINECKE'S Säure und teilweiser Oxydation derselben:



Mit Alkalien bildet er sofort REINECKE'S Salz und Nitrite. Beides wurde in fast quantitativer Menge entstehend nachgewiesen.

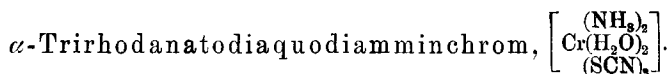
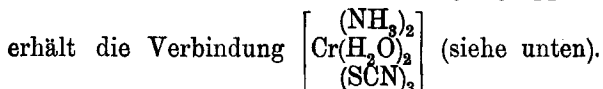


Mit Ammoniak entsteht ebenso leicht REINECKE'S Ammonsalz unter stürmischer Stickstoffentwicklung:



Die Analogie der Verbindung mit der Nitrosylschwefelsäure wurde schon oben hervorgehoben.

Durch vorsichtige Oxydation des Körpers mit Salpetersäure in der Wärme läßt sich eine Sulfoeyangruppe entfernen, und man erhält die Verbindung



Unter dem Namen Chromodiammindiaquorhodanid beschreibt NORDENSKJÖLD¹ eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_3$, welche er durch Oxydation von REINECKE'S Salz mittelst Wasserstoffsperoxyd in der Wärme erhielt.

Es wurde versucht, durch Variation der Oxydationsbedingungen und Anwendung anderer Oxydationsmittel eine Verbindung $\left[\text{Cr}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}}\right)_2\left(\frac{\text{SCN}}{\text{SCN}}\right)_3\right]$ zu erhalten, deren Existenz nach der Theorie wahrscheinlich schien, oder zu Verbindungen zu gelangen, die weniger als drei Rhodangruppen enthalten hätten. Beides gelang nicht, jedoch führten diese

¹ Diese Zeitschr. 1, 137.

Versuche zur Auffindung einer unten beschriebenen, mit NORDENSKJÖLD's Trirhodanid isomeren Verbindung.

Was nun NORDENSKJÖLD's Verbindung anlangt, so wurde dieselbe zunächst nach der von ihm angegebenen Weise dargestellt und in der von ihm beschriebenen Form, in hexagonalen Tafeln von dunkel weinroter Farbe erhalten. Die aus Wasser umkrystallisierte, im Exsiccator getrocknete Verbindung wurde untersucht.

0.2278 g ergaben 0.0589 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 17.68\%$ Cr.

0.2248 g gaben 0.1014 g $\text{CO}_2 = 12.30\%$ C und 0.0666 g $\text{H}_2\text{O} = 3.29\%$ H.

0.1880 g lieferten 40.0 ccm feuchten Stickstoff bei 14°C . und 718 mm Barometerstand auf 0° reduziert = 23.60% N.

0.2242 g gaben 0.5284 g $\text{BaSO}_4 = 32.36\%$ S.

	Berechnet für $\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{SCN})_3 \end{array} \right]$	Gefunden
Cr	17.58	17.68
C	12.14	12.30
H	3.38	3.29
N	23.67	23.60
S	32.43	32.36
O	10.80	(Diff. 10.77)

Die Analyse ergibt, daß NORDENSKJÖLD's Verbindung in der That 2 Moleküle Wasser enthält. Man muß also annehmen, daß hier 1 Doppelmolekül Wasser die sechste Koordinationsstelle besetzt. Bei der großen Neigung des Wassers, dimolekular aufzutreten, erscheint dies nicht auffällig und ist auch schon bei anderen Verbindungen beobachtet worden, von Chromverbindungen z. B. beim Chromalaun.

Die NORDENSKJÖLD'sche Verbindung liefs sich außerdem noch darstellen:

1. durch Elektrolyse einer Lösung von REINECKE's Salz bei geringer Stromdichte in der Anodenzelle,
2. durch Oxydation einer Lösung von REINECKE's Salz mit Kaliumchlorat und Salzsäure,
3. durch vorsichtige Oxydation von REINECKE's Salz mit halbverdünnter Salpetersäure in der Wärme.

Die beiden letztgenannten Darstellungsweisen widerlegen die wegen der Bereitungsweise mit Wasserstoffsuperoxyd möglich erscheinende Annahme, daß etwa statt 2 Molekülen H_2O 1 Molekül

H_2O_2 in die Verbindung eingetreten sei, was durch die Analyse kaum festzustellen wäre.

Da MORLAND die von ihm bei der anfangs erwähnten Schmelze erhaltene Verbindung als $Cr(NH_3)_2(SCN)_3 \cdot H_2O$ beschrieben hatte, wurde versucht, ob nicht durch Einwirkung eines Überschusses von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammon und derartig gesteigerte Oxydationswirkung eine Verbindung mit nur drei Sulfo-cyangruppen erhalten werden könnte. Es wurde jedoch hierbei auch nur REINECKE's Kalium-, Ammon- und Guanidinsalz, und zwar in geringer Ausbeute erhalten, bei sehr stark vermehrter Schwefelabscheidung.

Die beste Ausbeute an NORDENSKJÖLD's Trirhodanid erhält man nach folgendem Verfahren:

ca. 10 g Natriumsuperoxyd werden nach und nach unter Umrühren in einen kleinen Überschuss konzentrierter Salzsäure eingetragen, welche vorher durch Zugabe von etwa der doppelten Menge Eis in größeren Stücken auf -5 bis -10^0 abgekühlt und während des Eintragens durch das Schmelzen des Eises allmählich sich verdünnt. Gegen Ende des Eintragens kühlt man das Becherglas zweckmäßiger von außen. Ein nicht zu kleiner, bleibender Überschuss von Salzsäure ist vorteilhaft.

Man erhält so eine ziemlich starke Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche sogleich in einen mindestens $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Kolben gegeben wird, in welchem sich ca. 10 g REINECKE's Salz befinden.

Die Reaktion beginnt in der Regel bald ohne äußere Erwärmung von selbst oder kann durch sehr gelindes Erwärmen und mäßiges Umschwenken des Kolbens eingeleitet werden. Sobald sie sich durch lebhaftere Cyanwasserstoffentwicklung kundgibt, ist durch äußerliche Abkühlung dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht über 70 bis 80^0 steigt, weil die Reaktion sonst leicht sehr stürmisch wird und der größte Teil des Oxydationsproduktes verharzt.

Gegen Ende der Reaktion, welche im ganzen etwa 10 bis 15 Minuten dauert, kann man noch einen Augenblick auf ca. 70^0 erwärmen. Tritt dann keine lebhaftere Cyanwasserstoffentwicklung mehr ein, so kann man die Reaktion als beendet ansehen.

Man läßt erkalten und saugt nach 2 bis 3 Stunden von dem etwa ausgeschiedenen unzersetzten REINECKE-Salz ab. Das Filtrat wird an einem luftigen Ort der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Hierbei scheidet sich gewöhnlich kein un-

zersetztes Ausgangsprodukt mehr ab, weil dasselbe aus der stark NaCl-haltigen Flüssigkeit bereits beim Erkalten ziemlich vollständig ausfällt. Nach zwei Tagen beginnt in der Regel die NORDENSKJÖLD'sche Verbindung in schönen, tief dunkelroten, sechsseitigen Tafeln auszukristallisieren. Sobald sich auch Kochsalzwürfel am Grunde der Schale zeigen, ist die Ausscheidung des Trirhodanids vollständig beendet. Man saugt die Krystalle ab und trocknet sie, ohne sie zu waschen, auf der Thonplatte oder auch im Vakuumexsiccator. Zur Abscheidung beigemengten Kochsalzes löst man sie dann mit wenig Alkohol, filtriert und läßt das Filtrat bis zur vollständigen Trockenheit im Vakuumexsiccator eindunsten. Die Ausbeute an der so erhaltenen Masse beträgt im besten Falle ca. 50% der theoretischen. Zur Reinigung krystallisiert man aus der etwa 5fachen Menge 30—40° warmen Wassers um, in welchem der Körper außerordentlich leicht löslich ist. Man erhält ihn so in der beschriebenen Form leicht in mehreren Millimeter großen Krystallen.

Das hier angegebene Oxydationsverfahren hat gegenüber dem von NORDENSKJÖLD zunächst den Vorzug, daß man wegen der großen Konzentration der Wasserstoffsperoxydlösung die Oxydation weit unterhalb der Siedehitze durchführen kann und so den größten Teil des Produkts der beim Kochen unvermeidlichen Zerstörung entzieht. Außerdem erfordert das Auskristallisieren der Verbindung wegen des starken Kochsalzgehaltes der Lauge nur den zehnten Teil der Zeit, welche zur Eindunstung der verdünnten, nach NORDENSKJÖLD erhaltenen Oxydationslaugen notwendig ist, was auch insofern von Vorteil ist, als sich die Verbindung bei langem Stehen in wässriger Lösung merklich zersetzt.

Die Bestimmung des Ionisationsvermögens nach der Gefrierpunktmethode ergab mit dem mehrfach aus Wasser umkrystallisierten Trirhodanid von NORDENSKJÖLD ausgeführt:

Formel	Konzentration der Lösung	1 Mol. auf 100 Liter berechnet	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung	Gefunden	nach der Theorie
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{SCN})_3 \end{array} \right]$	0.0564 g auf 19.767 g H ₂ O	0.0581 g auf 19.767 g H ₂ O	} 2.504	} 2.484	} 0.020	} 1.14	} 1
	M = 294.4	0.0656 g auf 23.234 g H ₂ O					

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dafs in wässriger Lösung eine Ionisation nicht eintritt.

Es wurden ferner die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf die NORDENSKJÖLD'sche Verbindung untersucht.

Durch Versetzen einer nicht ganz konzentrierten wässrigen Lösung desselben mit Ammoniak trat ziemlich rasch vollständige Zersetzung ein.

Aus gesättigten alkoholischen Lösungen kann man durch Zusatz von wenig Ammoniak eine blätterig krystallinische Verbindung ausfällen, die sich bei weiterem Ammoniakzusatz wieder löst. Auch hier tritt leicht völlige Zersetzung ein. Endlich nimmt die Verbindung beim Verreiben mit starkem wässrigem Ammoniak leicht eine gewisse Menge desselben auf.

Verschiedene derartig erhaltene Produkte wurden untersucht. Eine Umkrystallisation derselben war nicht ausführbar.

	I	II	III	IV	Abgerundetes Atomverhältnis
Cr	17.48	17.75	18.26	17.62	1
N	26.14	26.16	25.52	25.65	5.5
S	32.69	—	—	—	3

Nr. I durch Eintrocknen einer alkoholischen Lösung von NORDENSKJÖLD's Trirhodanid mit einem Überschufs von NH_3 erhalten;

Nr. II durch Verreiben des Trirhodanids mit einem Überschufs von Ammoniak und Eintrocknen;

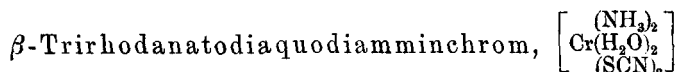
Nr. III und IV durch Versetzen einer gesättigten alkoholischen Lösung des Trirhodanids mit wenig Ammoniak und Trocknen der ausgefallenen Krystalle auf der Thonplatte.

Alle vier Produkte wurden 1—2 Tage im Exsiccator getrocknet.

	Berechnet für				
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2$
Cr	16.62	17.63	18.78	18.72	17.58
N	26.86	28.47	30.35	25.21	23.67
S	30.66	32.53	34.64	34.53	32.43

Die Analysenzahlen lassen erkennen, daß eine Ammoniak-anlagerung stattfindet, jedoch auch, daß nicht ganz 1 Molekül Ammoniak aufgenommen wird.

Die Anlagerungsprodukte, welche aus den beiden Trirhodaniden mit Ammoniak und organischen Basen erhalten werden, bedürfen noch eingehender Untersuchung.



Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man am besten jedesmal nicht mehr als 5 g REINECKE's Salz oder von der oben beschriebenen Verbindung $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{NO}$, welche man in einem Literkolben mit einigen Kubikcentimetern Wasser anfeuchtet. Hierzu giebt man etwa 15 ccm Salpetersäure, die man vorher mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt hat und erwärmt vorsichtig über der freien Flamme. Die Reaktion erfolgt bei etwa 100° unter starkem Aufschäumen und massenhafter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Stickoxyden. Nach drei bis fünf Minuten seit Eintritt des Schäumens ist die Reaktion abubrechen und die Flüssigkeit in eine flache Schale zu geben, welche an einem luftigen Ort aufgestellt wird. Nach zwei bis drei Tagen ist die Hauptmenge der Oxydationsprodukte auskrystallisiert. Man erhält wechselnde Mengen von NORDENSKJÖLD's Trirhodanid und der isomeren Verbindung, vorwiegend die letztere, im besten Falle im ganzen 30% der theoretischen Ausbeute.

Durch Umkrystallisation aus $30\text{--}40^\circ$ warmem Wasser lassen sich die beiden Isomeren ziemlich leicht trennen, indem die neue Verbindung etwas schwerer löslich ist als diejenige NORDENSKJÖLD's und daher stets zuerst auskrystallisiert.

Die neue Verbindung ist leicht durch ihre Krystallform von der andern zu unterscheiden, indem sie stets vierseitig schiefwinklige, glänzende rote Tafeln mit einem Stich ins gelbliche bildet, welche in der Regel zu schönen Rosetten angeordnet sind, die leicht über 1 cm Durchmesser erlangen. Die genauere Beschreibung folgt weiter unten.

Die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser von NORDENSKJÖLD's Trirhodanid befreite, im Exsiccator getrocknete Verbindung wurde untersucht.

0.1974 g lieferten 0.0513 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 17.79\%$ Cr.
 0.1829 g gaben 0.0802 g $\text{CO}_2 = 11.96\%$ C und 0.0572 g $\text{H}_2\text{O} = 3.50\%$ H.
 0.1370 g ergaben 28.9 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 731 mm
 reduziertem Barometerstand = 23.78% N.
 0.2268 g gaben 0.5406 g $\text{BaSO}_4 = 32.72\%$ S.

	Berechnet für $\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{array} \right]$	Gefunden
Cr	17.58	17.79
C	12.14	11.96
H	3.38	3.50
N	23.67	23.78
S	32.43	32.72
O	10.80	(Diff. 10.25)

Die Bestimmung der Ionenzahl schien auch hier besonders wichtig. Dieselbe ergab:

Formel	Konzentration der Lösung	1 Mol. auf 100 Liter berechnet	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung	betunden $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ nach der Theorie
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{array} \right]$	0.0595 g auf 20.081 g H_2O	0.0591 g auf 20.081 g H_2O	} 2.510	2.491	0.019	1.04	1
	$M = 294.4$	0.0732 g auf 23.936 g H_2O					

Es tritt also auch bei dieser zu NORDENSKJÖLD's Trirhodanid isomeren Verbindung in wässriger Lösung keine Ionenspaltung auf.

Zur Besprechung der Unterschiede der beiden Isomeren sei das NORDENSKJÖLD'sche Trirhodanid als α -Verbindung, das eben beschriebene Isomere als β -Verbindung bezeichnet.

Das α -Trirhodanid krystallisiert in sechsseitigen Tafeln mit den Kantenwinkeln 120° . Bei kleinen Krystallen ist vorwiegend die α P-Fläche, bei größeren das Prisma stärker ausgebildet.

Das β -Trirhodanid krystallisiert in vierseitigen Tafeln mit den Kantenwinkeln 104° und 76° . Bei größeren Krystallen tritt der pinakoïdale Habitus noch stärker hervor. Dieselben sind in der Regel rosettenförmig angeordnet.

Die optisch-krystallographische Untersuchung ergab die Zugehörigkeit der α -Verbindung zum hexagonalen, der β -Verbindung zum monosymmetrischen Krystallsystem.

Das α -Trirhodanid ist intensiver und mehr blaurot gefärbt, das β -Trirhodanid schwächer und mehr gelbrot.

Die α -Verbindung ist in Wasser leichter löslich als die β -Verbindung.

Beim Trocknen bei 50—60° werden beide unter Wasserverlust vollständig zersetzt. Hierbei färbt sich die α -Verbindung dunkler und bildet beim nachherigen Stehen an der Luft eine klebrige Masse, die β -Verbindung zeigt beides nicht.

Mit einer sehr konzentrierten Lösung von Alkalirhodanat einen Augenblick über 100° erhitzt, geben die beiden Isomeren identische Salze von REINECKE.

Mit einer großen Zahl von Salzen der Schwermetalle und stickstoffhaltigen organischen Basen geben die wässerigen Lösungen der beiden Trirhodanide Niederschläge, von denen einige für eine Unterscheidung der beiden Isomeren brauchbare hier angeführt sind, unter Angabe der unter dem Mikroskop bei mittelstarker Vergrößerung hervortretenden Krystallformen.

Wässerige Lösung von	α -Trirhodanid ca. 5%ige wässerige Lösung	β -Trirhodanid ca. 5%ige wässerige Lösung
Cadmiumchlorid	hellroter Niederschlag, scheinbar amorph, sehr schwer löslich in H ₂ O	kein Niederschlag.
Wismutnitrat	orangefarbige, sehr kleine Prismen, beiderseitig zugespitzt	gelbbraune, sechs- u. dreiseitige Tafeln.
Guanidinkarbonat	vierseitige flache Nadeln	sechseitige stumpfwinklige Tafeln.
Guanidinnitrat	elliptische konvexe Blättchen mit fazettiert. Oberfläche (sehr charakteristisch)	kein Niederschlag.
Äthylendiamin	flache Nadeln, fast immer zu sechsstrahlig. Sternen zusammengelagert	rechtwinklig oblonge, sehr kleine Tafeln.

Wässrige Lösung von	α -Trirhodanid ca. 5%ige wässrige Lösung	β -Trirhodanid ca. 5%ige wässrige Lösung
Dipropylamin	Niederschlag, aus Alkohol kryst. große Blättchen	Niederschlag, aus Alkohol kryst. Dendriten.
Piperidin	Fällung, aus Alkohol kryst. sehr kleine Blättchen	Fällung, aus Alkohol kryst. Büschel aus flachen stumpfen Prismen.
Chinolin	Niederschlag, aus Alkohol krystall. runde Krystallbüschel	Niederschlag, aus Alkohol krystall. gezähnte Dendriten.
Atropinacetat	fällt sofort, ballt sich zusammen; aus Alkohol kryst. Büschel rautenförmiger Blättchen	fällt sehr unvollkommen, aus Alkohol verdunstet anscheinend amorph.
Strychninacetat	Niederschlag, aus Alkohol krystallisierte gekreuzte Nadelchen	Niederschlag, aus Alkohol krystall. Warzen ohne charakter. Form.

Zusammenstellung der Resultate.

Aus den obigen Untersuchungen ergibt sich:

1. Dafs MORLAND'S Salz nicht die ihm bis jetzt beigelegte Zusammensetzung und Konstitution hat, sondern dafs es das Guanidinsalz von REINECKE'S Säure ist $\left[\text{Cr} \left(\text{NH}_3 \right)_2 \left(\text{SCN} \right)_4 \right] \text{H} \cdot \text{NH} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$;

2. dafs das saure Wasserstoffatom der Säure $\left[\text{Cr} \left(\text{NH}_3 \right)_2 \left(\text{SCN} \right)_4 \right] \text{H}$ leicht durch die Nitrosylgruppe ersetzt werden kann;

3. dafs die Salze von REINECKE'S Säure in wässriger Lösung normal dissoziieren in das negative Ion $\left[\text{Cr} \left(\text{NH}_3 \right)_2 \left(\text{SCN} \right)_4 \right]^-$ und das positive Ion H^+ ;

4. dafs zwei verschiedene Trirhodanodiaquodiamminverbindungen bestehen, deren Verhalten ihre vollständig gleichartige Konstitution erweist, und deren Isomerie infolgedessen durch räumliche Ursachen bedingt sein muß;

5. daß die letztgenannten Verbindungen dem Typus $\left[M \begin{smallmatrix} A_3 \\ X_3 \end{smallmatrix} \right]$ entsprechen, da sie in wässriger Lösung nicht dissoziieren;

6. daß somit das Verhalten der behandelten Chromammoniakverbindungen im allgemeinen und dasjenige der in 4. genannten Körper ganz besonders, mit der JÖRGENSEN'schen Theorie unvereinbar ist, dagegen für das WERNER'sche System eine Stütze bildet.

Zürich, Universität, 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1897.
